

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-130200

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 02 F 11/14

識別記号

庁内整理番号

D-8516-4D

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 汚泥の脱水方法

⑯ 特 願 昭61-278235

⑰ 出 願 昭61(1986)11月21日

⑱ 発 明 者 橋 本 正 憲 神奈川県厚木市森の里若宮7番1号 栗田工業株式会社総合研究所内  
 ⑱ 発 明 者 有 村 従 郎 神奈川県厚木市森の里若宮7番1号 栗田工業株式会社総合研究所内  
 ⑱ 発 明 者 安 川 克 男 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 野 口 良 寛 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 栗田工業株式会社 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

汚泥の脱水方法

## 2. 特許請求の範囲

- 1) pH3におけるコロイド当量値が1.5 meq/g以上、pH10におけるコロイド当量値が $-4 \sim -0.2$  meq/gであり、かつ固有粘度 $[\eta]_{1N-NaCl}^{30^\circ C}$ が4 (dl/g)以上であるアクリルアミド系ポリマーのマノニヒ変性物と、ビニルイミダゾリン系ポリマーとを含むpH8以下の脱水剤溶液を汚泥に添加した後、脱水することを特徴とする汚泥の脱水方法。
- 2) ビニルイミダゾリン系ポリマーが、pH3におけるコロイド当量値が3 meq/g以上であり、固有粘度 $[\eta]_{1N-NaCl}^{30^\circ C}$ が1 (dl/g)以上である特許請求の範囲第1項記載の脱水方法。
- 3) マノニヒ変性物とビニルイミダゾリン系ポリマーとの混合割合は90:10~10:90、好ましくは80:20~20:80である特許請求の範囲

第1項又は第2項記載の脱水方法。

- 4) 脱水剤溶液のpHが3~8である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の脱水方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

この発明は取扱いが容易で、凝集脱水効果が優れた汚泥の脱水方法を提案するものである。

## 〔従来の技術〕

下水、し尿または各種産業廃水の処理において、余剰汚泥や凝集汚泥が発生する。これらの汚泥は、(A)カチオン性高分子凝集剤を単独添加する方法、(B)アニオン性またはノニオン性高分子凝集剤を単独添加する方法、(C)アニオン性高分子凝集剤を添加して攪拌混合した後、カチオン性高分子凝集剤を添加する方法、(D)カチオン性高分子凝集剤を添加して攪拌混合した後、アニオン性高分子凝集剤を添加する方法、(E)カチオン性高分子凝集剤とア

ニオン性高分子凝集剤とを同時に添加する方法などにより脱水処理される。

このうち、最近D法が極めて効果的な方法として注目されている。例えば、特公昭59-49080号では、汚泥にカチオン性高分子凝集剤として、ビニルイミダゾリン系ポリマーと、ポリアクリルアミドのマンニッヒ変性物とを添加した後、さらにアニオン性高分子凝集剤を添加する方法が提案されている。

#### [ 発明が解決しようとする問題点 ]

この方法は脱水効果では満足のゆくものではありながら、ポリアクリルアミドのマンニッヒ変性物はあくまでカチオン性高分子凝集剤として認識されているため、後続としてアニオン性高分子凝集剤の添加は必須であった。その結果、例えば凝集剤の溶解槽や貯槽、凝集反応槽を複数個必要としたり、複数の凝集剤の添加割合をその都度調節しなければならない煩雑さがある、等の問題が残されていた。

て製造されるが、アクリルアミド系ポリマーとしては、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、アクリルアミドとメタクリルアミドとの共重合体、またはアクリルアミドおよび/あるいはメタクリルアミドと、これと共重合し得る他の単量体との共重合体がある。アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、エチルメチルアミンなどが挙げられるが、ジメチルアミンなどの第二級アミンが好ましい。アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドが挙げられる。

アクリルアミド系ポリマーをアルカリ性下 (pH10~12程度) に、上記したアミンとアルデヒドを作用させてマンニッヒ変性すると、ポリマーは官能基としてアミノメチルアミド基、アミド基、カルボキシル基、およびメチロール基などを有する。これらの官能基のうち、アミノメチルアミド基は、カチオン性であり、またカルボキシル基はアニオン性であ

#### [ 問題点を解決するための手段 ]

本発明者らは、この従来方法の有する問題を解決するために鋭意研究を行ない、本発明を完成するに至った。

本発明は、pH3におけるコロイド当量値が1.5 meq/g以上、pH10におけるコロイド当量値が $-4 \sim -0.2$  meq/gであり、かつ固有粘度 $[\eta]_{1N-NaCl}^{30^\circ C}$ が4 (dℓ/g)であるアクリルアミド系ポリマーのマンニッヒ変性物と、ビニルイミダゾリン系ポリマーを含むpH8以下の脱水剤溶液を汚泥に添加した後、脱水することを特徴とする汚泥の脱水方法である。

即ち、この発明はアクリルアミド系ポリマーのマンニッヒ変性物を両性化したものをビニルイミダゾリン系ポリマーと一液化して併用することにより、顕著な効果を発揮する脱水方法の開発に成功したものである。

この発明におけるアクリルアミド系ポリマーのマンニッヒ変性物は、アクリルアミド系ポリマーにアミンとアルデヒドとを作用させ

る。カチオン性およびアニオン性の程度は通常コロイド当量値で示され、本発明におけるポリアクリルアミド系ポリマーのマンニッヒ変性物は、カチオン性の度合としてpH3におけるコロイド当量値が1.5 meq/g以上であり、またアニオン性の度合としてpH10におけるコロイド当量値が $-4 \sim -0.2$  meq/gであることが好ましい。また、このマンニッヒ変性物は、固有粘度 $[\eta]_{1N-NaCl}^{30^\circ C}$ が4.0 (dℓ/g)以上であることが好ましい。コロイド当量値および固有粘度が上記の範囲からはずれると、凝集脱水効果が低下する。

一方、ビニルイミダゾリン系ポリマーはアクリロニトリル系ポリマーにアミンを作用させて製造される。アクリロニトリル系ポリマーとしては、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリルやメタクリロニトリルと共重合可能な単量体との共重合体が挙げられる。アミンとしては一級、二級または三級アミノ基を含むアミンのいず

れでもよく、エチレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、N,N-ジメチル-1,2-エチレンジアミン、N,N-ジメチル-1,3-プロパレンジアミン、N-(3-アミノプロピル)モルホリン、N-(3-アミノフェニル)モルホリン、N-(3-アミノプロピル)ピペリジンなどを挙げることができる。これらのアミンは単独あるいは混合して用いることができる。反応時の触媒としては、イオウ、硫化ソーダ、チオアセトアミド、及びチオグリコール酸などが使用できる。

上記の方法で得られたビニルイミダゾリン系ポリマーは、そのままでも、あるいは塩酸、硫酸、酢酸などで中和した後使用してもよい。

ビニルイミダゾリン系ポリマーのカチオン性基の含有量は通常コロイド当量値で示され、この発明で用いられるポリマーとしては、pH 3におけるコロイド当量値が3 meq/g以上あり、かつ固有粘度 $[\eta]_{1N-NaCl}^{30^{\circ}C}$ が1 (dl/g)以上であることが好ましい。

脱水剤溶液の調製は、マンニッヒ変性物とビニルイミダゾリン系ポリマーとを同時に、あるいは予め混合したものを水に分散溶解させたり、マンニッヒ変性物の溶液とビニルイミダゾリン系ポリマーの溶液を別々に調製し、汚泥に添加する前に混合、一液化してもよい。

これらの場合において、必要に応じて pH 調整剤を使用する。pH 調整剤は予め両ポリマーと混合して使用することも、pH 調整剤を含む一方のポリマー溶液に他方のポリマーを添加して使用することもできる。

このような pH 調整剤としては、塩酸、硫酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、リンゴ酸、スルファミン酸、硫酸水系ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等が挙げられる。

この発明におけるマンニッヒ変性物とビニルイミダゾリン系ポリマーとの混合割合は、特に限定されないが、一般に90:10~10:90、好ましくは80:20~20:80(いずれも重量割合)

この発明においては、前記のアクリルアミド系ポリマーのマンニッヒ変性物とビニルイミダゾリン系ポリマーとを予め一液化するが、これらの脱水剤溶液の pH は 8 以下に制御する必要がある。

脱水剤溶液の pH が 8 を超えると、マンニッヒ変性物のカチオン性が全くなり、アニオン性のみとなる。一方、ビニルイミダゾリン系ポリマーは、その pH においてはカチオン性を示すので、両者は反応して不溶化してしまう。

一方、脱水剤溶液の pH の下限は特に限定されないが、実用的には pH 2 以上が好ましい。

この発明のアクリルアミド系ポリマーのマンニッヒ変性物は pH 8 以下においてアニオン性とカチオン性の両性を呈している。この状態においては、カチオン性を呈しているビニルイミダゾリン系ポリマーと一液化しても反応せず、従って不溶化しない。この理由は不明である。

とする。

この発明において処理対象となる汚泥は、し尿の嫌気性消化汚泥、し尿の好気性消化汚泥、し尿浄化槽汚泥、し尿消化脱離液、下水、各種産業廃水の活性汚泥処理における余剰汚泥、下水の最初沈殿池汚泥、し尿、下水等の三次処理で発生する凝集汚泥、各種産業廃水の凝集汚泥などがあるが、これに限定されるものではない。これらの汚泥は単独または混合されて処理される。

この発明の脱水剤溶液の汚泥に対する添加量は、汚泥の種類や性状によって異なるが、一般的にはポリマーとして 0.4~4% (対 SS) である。

脱水剤溶液を所定量汚泥に添加した後は十分攪拌し、次いで脱水手段に供給して脱水する。

脱水手段としては、ベルトプレス型脱水機、遠心脱水機、スクリーンプレス、フィルタープレス等公知のものが使用できる。

## 〔作用〕

アニオン性及びカチオン性を帯びたマンニッヒ変性物と、カチオン性を帯びたビニルイミダゾリン系ポリマーとが汚泥に添加されると、カチオン性基は負荷電を有する汚泥の懸濁粒子(SS)に反応吸着するとともに、マンニッヒ変性物のアニオン性基はSS中に一般に含まれる鉄やアルミニウムなどの金属水酸化物及び、ビニルイミダゾリン系ポリマーのカチオン性基に吸着反応する。この結果、カチオン性あるいはアニオン性高分子を単独で添加した場合よりも、粗大で強固なフロックを形成し、その結果、重力戸過性や戸布からの剥離性等において優れた脱水効果を発揮する。

以下に、実施例によりこの発明をさらに説明する。

## 〔実施例〕

この実施例で用いたアクリルアミド系ポリマーのマンニッヒ変性物は、アクリルアミド

を過硫酸アンモニウムを用いて水溶液重合し、得られたポリアクリルアミドにホルムアルデヒドとジメチルアミンとを反応させることにより得た。

一方、ビニルイミダゾリン系ポリマーは、アクリロニトリルを過硫酸アンモニウムを用いて水溶液で重合し、得られたポリアクリロニトリルをチオアセトアミドを用いてエチレンジアミンと反応させた後、未反応のエチレンジアミンを除去し、塩酸で中和して得た。

これらのポリマーの物性を表-1に示す。

表-1

記号	組 成	コロイド当量値 (meq/g)		固有粘度 ( $\eta$ ) <sub>30°C</sub> 1N-NaCl (dl/g)
		pH3	pH10	
A 1	ポリアクリルアミドのマンニッヒ変性物	1.5	-3.8	8.7
A 2	"	4.6	-0.2	4.3
A 3	"	1.5	-0.0	8.4
B 1	ポリビニルイミダゾリン・塩酸塩	6.1	-	1.3
B 2	"	3.4	-	2.3

## 実施例 1

し尿脱窒処理の一、二次処理汚泥と三次処理汚泥との混合汚泥(pH 6.7, SS 2.2%, VSS/SS 83.4%) 200ml に表-2に記載した所定量のポリマーを含む脱水剤溶液を添加し、タービン羽根付きの攪拌機を用いて、250rpmで30秒間攪拌し、凝集させた。凝集汚泥を、100メッシュナイロン戸布を敷いたブナールオート上に注ぎ、10秒後の戸液量を測定した。次に、2分間戸過した後の汚泥を、ベルトプレス脱水機に用いるポリエステル戸布の間にはさんで0.5kg/cm<sup>2</sup>で2分間圧搾脱水し、脱水後の汚泥(ケーキ)の含水率を測定した。

表-2

	No	ポリマー	添加率 (%)	ポリマー溶液のpH (-)	10秒後の戸液量 (ml)	脱水ケーキの含水率 (%)
実施例	1	(A1 B1)	(1.08 0.12)	8.0※1	68	81.5
	2	"	(0.72 0.48)	7.8	82	80.9
	3	"	(0.48 0.72)	7.3	76	79.4
	4	"	(0.24 0.96)	6.1	62	78.6
比較例	1	A1	1.20	10.8	52	83.1
	2	B1	1.20	4.8	33	79.8
	3	A3	1.20	10.7	40	82.9
	4	(A3 B1)	(0.72 0.48)	7.7	42	82.1
	5	A1※2 B1	0.72 0.48	10.8 4.8	35	82.0

※1 NaHSO<sub>4</sub>でpHを調整した。

※2 A1を先ず添加し混合後、B1を添加した。

表-2から、この発明の実施例(No 1~4)は、従来方法の比較例(No 1~4)と比べて、10秒後の戸液量が大幅に改善されていることがわかる。一方、脱水ケーキの含水率も、従来例と同等以上であることがわかる。

## 実施例 2

下水の初沈汚泥と余剰汚泥との混合汚泥  
(pH 5.9, SS 2.0%, VSS/SS 80.7%)を対象と  
して、実施例 1 と同じように脱水した。

結果を表-3 に示す。

表-3

	No	ポリマー	添加率 (%)	ポリマー溶 液の pH (-)	10 秒後の 濾液量 (ml)	脱水ケーキ の含水率 (%)
実 施 例	1	(A2 B2)	(0.81 0.09)	8.0	81	77.2
	2	( "	(0.54 0.36)	7.8	89	76.1
	3	"	(0.36 0.54)	7.5	73	75.3
	4	"	(0.18 0.72)	6.3	60	74.1
比 較 例	1	A2	0.90	11.1	59	78.3
	2	B2	0.90	5.0	46	75.5

■  $\text{NaHSO}_4$  で pH を調整した。

表-3 から、この発明の方法は、対象汚泥  
が異っても、やはり 10 秒後の濾液量が大幅  
に改善されていることがわかる。

## 〔 効 果 〕

この発明の汚泥脱水方法は特定のマンニッ  
ヒ系ポリマーとビニルイミダズリン系ポリマ  
ーを一液化した脱水剤溶液を用いるので、個  
別注入する必要がなくなった。その結果、個  
別注入に伴う操作の複雑性から開放される  
と同時に、一液化することにより、汚泥の脱  
水性が極めて改善される。

特許出願人 栗田工業株式会社